

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—66903

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 4/44  
36/06

識別記号

庁内整理番号  
7446—4 J  
6613—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 共軌ジエンの溶液中での重合に対する触媒、  
その製造および利用

⑯ 特 願 昭54—144583

⑰ 出 願 昭54(1979)11月9日

優先権主張 ⑱ 1978年11月11日 ⑲ 西ドイツ  
(DE) ⑳ P2848964.7㉑ 発 明 者 ゲルト・シルフエスター  
ドイツ連邦共和国デー5090レー  
フェルク—ゼン・イムブツヘン  
ハイン1㉒ 発 明 者 ヨゼフ・ビツテ  
ドイツ連邦共和国デー5000ケル  
ン80ハフアーカンブ10㉓ 発 明 者 ギュンター・マルベデ  
ドイツ連邦共和国デー5000ケル  
ン80アムボルツエンアツカー24㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト  
ドイツ連邦共和国レーフェルク  
—ゼン (番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

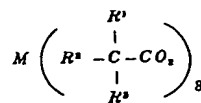
## 明 細 書

## 1 発明の名称

共軌ジエンの溶液中での重合に対する触媒、そ  
の製造および利用

## 2 特許請求の範囲

(1) A) 次の一般式



に対応する希土類のカルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム  $AlR^4_3$  および/ま  
たは  $R^4AlH$ 、

C) ルイス酸、

式中  $M$  は原子番号 57 ~ 71 の三価の希土  
類元素を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は同じであつて異つ  
てもよく、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表わし、置換基  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$ 中のすべての炭素原子の合計が 6 ~ 20 で  
あり、 $R^4$  が炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を  
表わす、

からなる触媒。

(2)  $M$  がランタン、セリウム、プラセオジウムま  
たはネオジウムを表わすことを特徴とする、特許請  
求の範囲第 1 項記載の触媒。(3)  $M$  が、希土類元素ランタン、セリウム、プ  
ラセオジウムまたはネオジウムのうちの少なくとも 1  
種類を少なくとも 10 重量百分含有している希土類元  
素の混合物を表わすことを特徴とする、特許請求  
の範囲第 1 項記載の触媒。(4)  $M$  がランタンまたはネオジウムを少なくとも  
80 重量百分含有している希土類元素の混合物を表わ  
すことを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載

の触媒。

(5)  $R^4$  がエチルまたはイソブチルを表わすことを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第4項記載の触媒。

(6) ルイス酸が塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウムまたは臭化エチルアルミニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項記載の触媒。

(7) 成分A対成分Bのモル比が1:1～1:100であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第6項記載の触媒。

(8) 成分C対成分Aのモル比が0.4:1～1:5:1であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第7項記載の触媒。

(9) 特許請求の範囲第1項～第8項記載の触媒

- 8 -

高い割合で *cis*-1, 4 単位を含んでいるポリブタジエンは以前から工業的に大規模に製造されており、タイヤやほかのゴム製品の製造に用いられる。本プロセスに用いられる有機金属混合触媒は遷移金属成分としてチタン、コバルトまたはニッケル化合物を含んでいる。天然ゴムと比較してこれらの触媒を用いて製造したポリブタジエンの種々の欠点のうちの1つはその低い粘着性である。粘着性が改良されたポリブタジエンを製造するための触媒は公知であるにもかかわらず、生成物はそれらの工業的な応用をさまたげるほどの重大な欠点を有する。

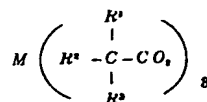
例えば「カウチュークおよびグミ、クンストツフエ (Kautschuk und Gummi, Kunststoffe)」22巻、5号(1969年)に現われた出版物において、良好な粘着性を有するポリブタジエンを製造するために用いることができる触媒

- 5 -

特開 昭55-66903(2)

を用いることを特徴とする、共軛ジエンの均一系液中での重合法。

00 A) 次の一般式



に対応する希土類カルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム、 $AlR_3$  および / または  $R_2AlH$ 、

C) ルイス酸、

を不活性有機溶媒中で  $-80 \sim 80^\circ C$  の範囲の温度で任意の順序で混合することを特徴とする、特許請求の範囲第1項～第8項記載の触媒の製造法。

8 発明の詳細な説明

本発明は良好な粘着性を有するポリマーを製造するための、共軛ジエンを溶媒中で重合するための新規の均一触媒、その製造および利用に関する。

- 4 -

が298ページ以下に記載されている。その出版物に記載されている触媒系は

1 アルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム

2 セロクトエート、及び

3 ハロゲン化合物

からなる。

用いるセリウム化合物は触媒の製造およびブタジエンの重合に対して用いる溶媒中にわずかしきり溶けないという欠点を有する。でき上った触媒もまた均一な溶液を形成することができない。セリウム化合物およびそれから得られた触媒の両方とも、従つて工業的なプロセスにおいて正確に測定することは困難であるが、このことは反応の円滑な進行と一貫した製品の性質に対してきわめて重要となるであろう。さらに、ジエンの前液中での重合に対して用いるとき、不均一系触媒はゲルを

- 6 -

形成する強い傾向を有し、それは望ましいものでなく、反応容器とかきまぜ機の侵食とパイプの閉塞をひき起こすかもしれず、それは工業的なプラントにおいて製造プロセスをかなり妨害するかもしれない。

同じ出版物の297頁、第2段、第8行に、ほかの希土類金属もまたおそらく同じ性質を有する触媒を生成することが述べられている。

重合反応のための有機金属混合触媒の成分としての希土類の化合物の使用は事実上ずっと以前から公知であつた。例えば米国特許第3118864号では、セリウムのエステルまたはハロゲン化合物と少なくとも1個の金属-炭素結合を有する有機金属化合物との反応によつて生成した、ブタジエン、イソプレンまたはクロロプレンの重合に対する触媒を特許請求している。

ジエンの立体特異性重合に適するもう1つの触

- 7 -

リマーが「膨潤した、塊になつた状態」で得られることが上記の出版物(第7段、16-20行)に指摘されている。

そのような生成物はゴム技術の点からみて、良好な性質を示さない。従つて、これらの触媒を用いる重合は無触媒で行うのが好ましいが、重合によつて放出された熱をより有効に除去することができるために、工業的に大規模に行うプロセスに対しては不活性触媒の使用が望ましい。

従つて、本発明の目的は、用いる触媒に完全に可溶であり、ゴム技術の点からみて良好な性質、とくに高い粘着性を有するポリマーを製造することが可能な、共軛ジエン、好ましくはブタジエンの重合に対する触媒を与えることである。

本発明のもう1つの目的は、重合触媒に加えたすべての触媒成分が不活性触媒に可溶であるべきであることである。

- 9 -

媒はドイツ特許出願公告第1,802,264号に記載されている。それは

- a) 元素の周期律表の第ⅢB族金属のキレートハロゲン化物、及び
  - b) トリアルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム、
- からなる。

上記の特許はまた

- a) 第ⅢB族の金属の可溶性キレート、
- b) ハロゲン化アルキルアルミニウム、及び
- c) トリアルキルアルミニウムまたは水素化アルキルアルミニウム

から製造する触媒をあげている。

記載された触媒はまたすべて上記の欠点を有する。すなわち、それらはモノマーならびにジエンの重合に適する触媒の両方に不溶の固体からなる。

従つてまた、重合を有機触媒中で行うとき、ポ

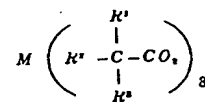
- 8 -

本発明のさらにもう1つの目的は、用いる触媒がごく少量存在するときでさえ、共軛ジエンの重合に対して非常に高い活性を持たねばならないことである。

上に記載した欠点を持たない、本発明の基礎となつている問題を解決する、ブタジエンの重合に適するある種の触媒がここに見いだされた。

ゆえに本発明は、

A) 次の一般式



に対応する希土類カルボキシレート、

B) アルキルアルミニウム  $AlR_3$  および/ま

たは  $R_2AlH$ 、

C) ルイス酸、

式中Mは原子番号57~71の三価の希土

- 10 -

類元素を表わし、

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は同じであつても異つてもよく、

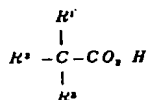
炭素原子 1-10 個を有するアルキル基を表わし、

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  に存在する炭素原子の合計が 6-20 であり、そして

$R^4$  は炭素原子 1-10 個を有する直鎖または枝分小鎖アルキル基を表わす、

からなる触媒に関する。

希土類の三価のカチオンと次の一般式



に対応する第三級カルボン酸の酸基からなる化合物 A は炭化水素に容易に可溶である。

ほかの希土類カルボキシレート、例えばアセテ

-11-

希土類元素の混合物である、化合物がとくに好ましい。

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ炭素原子数 1-10 のアルキル基を表わし、置換基  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  中に存在するすべての炭素原子の合計が 6-20、好ましくは 7-14 である。カルボキシ基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3 - CO_2$  が誘導される酸の例には次のカルボン酸が含まれる。

2-メチル-2-ニゾール-ペンタン酸、  
2, 2-ジエチル-ペンタン酸、  
2, 2-ジメチル-ヘキサノ酸、  
2-メチル-2-エチル-ヘキサノ酸、  
2, 2-ジエチル-ヘキサノ酸、  
2-エチル-2-プロピル-ヘキサノ酸、  
2-エチル-2-ブチル-ヘプタン酸、  
2, 2-ジエチル-ヘプタン酸、  
2, 2-ジエチル-オクタン酸、及び

-12-

特開 昭55-66903(4)

ート、プロピオネート、ヘキサノカルボキシレート、トリエチルアセテート、2-メチルヘキサノカルボキシレート、2-エチルヘキサノカルボキシレート、パルミテート、ステアレート、ベンゾエートおよびフェニルアセテートは非極性有機溶媒中にほんのわずかししか溶解しないのでこの発見は驚くべきことである。

成分 A 中の記号 M は、周期律表中の原子番号 57-71 の三価の希土類元素を表わす。M がランタン、セリウム、プラセオジウムまたはネオジウムまたは少なくとも 10 重量の希土類の少なくとも 1 種またはそれ以上の元素、ランタン、セリウム、プラセオジウムまたはネオジウムを含んでいる希土類元素の混合物を表わす化合物を用いるのが好ましい。

M がランタンまたはネオジウムまたは少なくとも 80 重量%ランタンまたはネオジウムを含んでいる

-12-

2-メチル-2-ブチル-オクタン酸。

上記のカルボン酸の混合物もまた成分 A のカルボキシレートとして適する。

次のものが適当な希土類カルボキシレートの例である。

ランタン-トリス-(2, 2-ジエチルヘキサノエート)、  
プラセオジウム-トリス-(2, 2-ジエチルヘキサノエート)、  
ネオジウム-トリス-(2, 2-ジエチルヘキサノエート)、  
ランタン-トリス-(2, 2-ジエチルヘプタノエート)、  
プラセオジウム-トリス-(2, 2-ジエチルヘプタノエート)、  
ネオジウム-トリス-(2, 2-ジエチルヘプタノエート)、

-14-

ランタン・パーサチケート(パーサチクアシド  
のランタン塩、シェル化学(Shell Chemicals)  
の商業製品)、  
ブラセオジウム・パーサチケート及び  
ネオジウム・パーサチケート。

成分Bの式 $AlR^1R^2$ および $AlR^1R^2H$ において、記  
号 $R^1$ は炭素原子数1-10の直鎖または枝分れ  
鎖アルキル基を表わす。次のものが適当なアルキ  
ルアルミニウム $R^1$ の例である。

トリメチルアルミニウム、  
トリエチルアルミニウム、  
トリ-n-プロピルアルミニウム、  
トリイソプロピルアルミニウム、  
トリ-n-ブチルアルミニウム、  
トリイソブチルアルミニウム、  
トリペンチルアルミニウム、  
トリヘキシルアルミニウム、

-15-

二臭化メチルアルミニウム、  
二塩化メチルアルミニウム、  
二臭化エチルアルミニウム、  
二塩化エチルアルミニウム、  
二臭化ブチルアルミニウム、  
二塩化ブチルアルミニウム、  
臭化ジメチルアルミニウム、  
塩化ジメチルアルミニウム、  
臭化ジエチルアルミニウム、  
塩化ジエチルアルミニウム、  
臭化ジブチルアルミニウム、  
塩化ジブチルアルミニウム、  
セスキ臭化メチルアルミニウム、  
セスキ塩化メチルアルミニウム、  
セスキ臭化エチルアルミニウム、  
セスキ塩化エチルアルミニウム、  
二塩化ジブチルスズ、

-17-

トリシクロヘキシルアルミニウム、  
トリオクチルアルミニウム、  
水素化ジエチルアルミニウム、  
水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、  
水素化ジイソブチルアルミニウム。

トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアル  
ミニウムおよび水素化ジイソブチルアルミニウム  
が好ましい。トリエチルアルミニウムがとくに好  
ましい。

いわゆるルイス酸を成分Cとして用いる。

これらは「化学と物理のハンドブック(Hand  
book of Chemistry and Physics)」第45  
版、(1964-65年)に示されたように、金  
属原子が周期律表の第Ⅲa族または第Ⅳa族に属  
する有機金属ハロゲン化物ならびに第Ⅲa族、第  
Ⅳa族および第Ⅴa族の元素のハロゲン化物によ  
つて例示することができる。

-16-

三臭化アルミニウム、  
三塩化アンチモン、  
五塩化アンチモン、  
三塩化リン、  
五塩化リン、及び  
四塩化スズ。

塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチル  
アルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化  
ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミ  
ニウムおよび二臭化エチルアルミニウムが好まし  
い。

成分Cとしてトリエチルアルミニウムと臭素の  
ようにアルキルアルミニウム化合物とハロゲンの  
反応生成物もまた用いることができる。

触媒成分を使用するモル比は広い範囲内で変化  
させることができる。

成分Aと成分Bのモル比は1:1~1:100

-18-

の範囲でよく、好ましくは1:8~1:80の範囲であり、もつとも好ましくは1:8~1:50である。成分Aと成分Cのモル比は1:0.4~1:1.5、好ましくは1:0.5~1:8の範囲である。

本発明のもう1つの目的は、触媒の製造法である。触媒は成分A、BおよびCの溶液を適当な不活性溶媒中で任意の順序でかき混ぜながら混合することによつて製造してもよい。適当な溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンおよびそれらの混合物のような芳香族、脂肪族およびシクロ脂肪族炭化水素が含まれる。触媒は、例えばジエンの重合に対して用いるのと同じ溶媒で製造してもよい。触媒を製造する温度は広い範囲内で変つてよく、一般に用いる溶媒の融点または沸点によつて制限される。例えば-80~

2. 成分A

3. 成分B

4. 成分C

5. ジエン

または1. 溶媒

2. 成分B

3. 成分C

4. 成分A

5. ジエン。

もしも望ましいならば、触媒成分A、BおよびCは溶媒-モノマー混合物に同時に加えてもよい。

触媒は高い活性を示し、従つて触媒効果を生ずるのにごく少量で充分である。用いる触媒の量は、一般に、モノマー100部に対して、成分Aについて0.01~0.5モルである。

本発明のもう1つの目的は、ジエンの溶液中での単独または共重合に対する本発明の触媒の利用

80℃の範囲の温度が適当である。触媒は別々に製造してもよいが、好ましくは触媒成分A、B及びCを加え、それらを重合混合物と混合することによつて製造する。成分AとBまたは成分BとCはそれらを重合成分に加える前に互いに混合してもよい。重合させるべきジエンを触媒成分の前に加えるか後に加えるか、あるいはジエンを2つの触媒成分の添加の間に加えるかは重要でない。次にかかげるのが、成分を重合混合物中に混合することによつて触媒を製造するときに用いられる適当な順序の例である。

1. 溶媒

2. ジエン

3. 成分A

4. 成分B

5. 成分C

または1. 溶媒

である。

ジエンの重合は一般に有機溶媒中で行う。これらに用いる触媒系に対して不活性でなければならぬ。適当な溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンのような芳香族、脂肪族およびシクロ脂肪族炭化水素が含まれる。

本発明の触媒を用いる重合は連続的でもバッチ式でもどちらでも行つてもよい。

-20~150℃、好ましくは0~120℃の温度で行うのが好ましい。

1つの慣習的な方法において、成分A、BおよびCは溶媒100重量部とブタジエン5~40重量部、好ましくは8~20重量部の混合物に加える。熱の発生によつて認められるように、直ちに重合が開始する。用いる触媒の量は成分Aについて0.06モルであり、温度が約90℃であると

き、30分～5時間で変えてよい反応時間の後、90度以上以上の転化率を得る。

目的の転化率に達したとき、例えば少量の水、カルボン酸またはアルコールの添加によつて触媒は失活させる。

生成物を処理する前に通常の安定剤を通常の量ポリマー溶液に加えてもよい。用いる安定剤は例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのように立体障害のあるフェノールまたは芳香族アミンでよい。

ポリマーはポリマー溶液の蒸発、メタノール、エタノールまたはアセトンのような非溶媒による沈殿あるいは好ましくは単独の水蒸気蒸留によつて単離することができる。ポリマーは通常の方法、例えば乾燥たまたは乾燥スクリーンで乾燥してもよい。

本発明によつて製造したポリブタジエンは例え

-28-

化エチルアルミニウム 20 mモル。

反応器はジャケットで囲み、それを通つて水を15～90℃の温度で導くことができた。重合混合物はそれによつて75℃に加熱し、この温度に維持した。

反応は8時間後にエタノールの添加によつて停止させた。安定剤として0.8%の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(固体ポリマーに対して)の添加後、ポリブタジエンは水蒸気蒸留によるシクロヘキサンの除去によつて得た。

ポリマーは真空中で50℃において乾燥した。収率は、用いたモノマーに対して98%であつた。

IR分析: 1,4-cis = 95.8%,

1,4-trans = 4.1%,

1,2- = 0.6%

#### 実施例 2

-25-

特開 昭55-66903(7)

は80～99%の割合のcis-1,4二重結合を含む。公知の商業製品に比べて、その累積粘着はかなり改良される。好ましい利用は自動車用タイヤと工業用ゴム製品である。

本発明をここで次の実施例によつて説明する。ここで引用したすべての量はとくにことわらない限り重量多を表わす。

#### 実施例 1

次の成分を40℃で容量40ℓのかきまぜ容器に、窒素でフラッシュした後加えた。

1. シクロヘキサン 25ℓ
2. ブタジエン 2.6kg
3. シクロヘキサン50ℓに溶解させたネオジム・パーサチケート 20 mモル
4. シクロヘキサン50ℓに溶解させたトリエチルアルミニウム 80 mモル、及び
5. シクロヘキサン50ℓに溶解させたセスキ塩

-24-

窒素で洗つた容量40ℓのかきまぜ容器を用いて、次の方法によつて20℃で触媒を製造した。

1. シクロヘキサン 25ℓ、
2. シクロヘキサン100ℓに溶解したトリエチルアルミニウム 60 mモル、
3. セスキ塩化エチルアルミニウム24 mモル、及び
4. シクロヘキサン50ℓに溶解したネオジム・パーサチケート20 mモル。

最後の成分を加えた後、かきまぜは10分間続けた。ブタジエン2.6kgを調製した触媒溶液に加えた。重合は70℃で行つた。反応は20時間後、シクロヘキサン2ℓ中にズテアリン酸20gの溶液を加えることによつて停止させ、反応混合物は実施例1に記載したように処理した。

収率はプロセスに投入したモノマーに対して96%であつた。

-26-

IR分析: 1, 4-cis = 9.68%,

1, 4-trans = 3.1%,

1, 2- = 0.6%

ポリマーは次の性質を有した。

極限粘度: 3.68-dl/g

ムーニー粘度 (ML-4', 100°): 4.1

デフォー硬度 (80℃): 575 p

デフォー弾性 (80℃): 28%

ポリマーはローラーで混合し、次に加硫した。

混合物と加硫物は試験し、チタン触媒を用いて得た市販のポリブタジエンと比較した。

混合物の次の配合を用いた。

ポリブタジエン	100重量部
カーボンブラック (N880)	50重量部
芳香族油	5重量部
ZnO	8重量部
ステアリン酸	1.5重量部

-27-

増が顕著である。

#### 実施例 8

シクロヘキサン中のネオジム・パーサチケート  
0.08 mモルの溶液 1.78 ml、シクロヘキサン  
40 mlおよびシクロヘキサン中の  $Al(C_2H_5)_3$  の  
1モル溶液 2.4 mlを空気がおよび水分を排除して  
混合し、次にシクロヘキサン中の  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$   
の0.1モル溶液 0.6 mlを加えることによつて触媒  
を製造した。

反応は容積 500 mlのガラスフラスコで行つた。  
フラスコを真空で洗つた後、シクロヘキサン 290  
mlを容器と同時に導入し、次に溶液を液体中にさ  
らに2分間導入し続けた。次にフラスコはゴム栓  
および注射針を導入するための穴を持つた金属王  
冠の付いたコルクを用いて気密に密閉した。

液状モノマー 25 gを注射針によつてブタジエ  
ンの入ったポンベからフラスコ内に入れた。触媒

-28-

特開 昭55-66903(8)

N-インプロビル-N'-フェニル-p-フェニ  
レンジアミン 1.0重量部

フェニル-α-ナフチルアミン 1.0重量部

ベンゾチアジール-2-スルフェンモルホリド  
1.0重量部

イオウ 1.5重量部

混合物をローラーで製造したとき、加工特性の  
明らかな欠陥が比較的用いた商業製品に、とくに  
40℃以上の温度で観察された。

比較すると、本発明によつて製造したポリブタ  
ジエンはまだ70℃までの温度においてすぐれた  
加工特性を有した。孔も裂け目もないなめらかな  
ロールを掛けたシートがただちに形成された。シ  
ートは混合成分の添加の後でさえもなめらかで完  
全なままであつた。シートはローラーから持ち上  
らなかつた。

公知の商業製品に比べて、本発明の触媒を用い  
て製造したポリブタジエンはそのすぐれた果積粘  
度

-28-

溶液 1.4 mlを注射針の付いた注射器から加えた。

フラスコは60℃の加熱浴中に2時間置いた。次  
にコルクを取り去り、ポリマーを少量の酸化防止  
剤を加えたエタノール 0.5 mlで沈殿させた。

凝析したポリブタジエンは真空中で50℃で一  
定重量になるまで乾燥した。収量は22 g (88%)  
であつた。

#### 実施例 4

実施例 8に記載した操作に従つて、次の成分を  
ガラスフラスコに加えた。

1) シクロヘキサン 290 ml、2) イソブレン 40  
g、3)  $Al(C_2H_5)_3$  0.6 mモル、4)  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$   
0.2 mモル及び5)  $Nd(vers)$  0.08 mモル。

反応時間は60℃で25時間である。ポリマーは  
実施例 8に記載したように処理した。ポリイソブ  
レン 89.6 g (99%)を得た。

#### 実施例 5-9

-80-



実施例 8 に記載した操作に従つて、次の成分をガラスフラスコに加えた。

- 1) シクロヘキサン 290 ml、2) ブタジエン、  
3) 成分 B、4) 成分 C、5) 成分 A。

実施例 8 において、シクロヘキサン中に溶解させた  $Al(C_6H_5)_3$  と臭素の反応生成物を成分 C として加えた。

実施例 9 において、ジダイムバーサチカート (didymversatic) (di-versa) を成分 A として加えた。didym (di) は次の希土類金属の混合物を表わす。

ネオジム 72 重、ランタン 20 重、及びプラセオジム 8 重。

処理工程は実施例 8 の記載に従つて行つた。重合条件およびそれぞれの結果を第 1 表に要約する。

第 1 表

実施例	ブタジエン g	成分 B m モル	成分 C m モル	成分 A m モル	温度 ℃	時間 h	収率 %	シス 1.4 %
5	25.1	$Al(C_6H_5)_3$ 0.25	$(C_6H_5)_3Al_2Cl_3$ 0.05	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	87.8	96.9
6	25.0	$Al(C_6H_5)_3$ 0.15 $(i-C_6H_5)_3AlH$ 0.1	$(C_6H_5)_3Al_2Cl_3$ 0.06	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	89.6	98.6
7	82.2	$Al(C_6H_5)_3$ 0.85	$(C_6H_5)_3Al_2Cl_3$ 0.085	$Nd(vers)_3$ 0.085	60	2	93.0	94.6
8	27.5	$Al(C_6H_5)_3$ 0.27	$Al(C_6H_5)_3 + Br_2$ 0.125	$Nd(vers)_3$ 0.05	60	2	99.0	95.6
9	25.5	$Al(C_6H_5)_3$ 0.52	$(C_6H_5)_3Al_2Br_3$ 0.012	$Di(vers)_3$ 0.015	60	2	96.8	92.4

実施例 10

実施例 8 に記載した操作に従つて、ブタジエンとイソブレンを共重合する。ガラスフラスコ中に次の成分を次の順序で加える。

1) シクロヘキサン 29.0 ml、2) イソブレン 19.6 g、3) ブタジエン 19.4 g、4)  $Al(C_2H_5)_3$  0.45 m モル、5) 臭素 0.15 m モルの反応生成物及び 6) ネオジム・パーサチケート 0.06 m モル。

重合は 60℃ で 2.5 時間行つた。処理操作は実施例 8 と同じである。ポリマーの収率は 88% である。

★

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 井理士 小田島 平 吉



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**